

BB

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03281602  
PUBLICATION DATE : 12-12-91

APPLICATION DATE : 30-03-90  
APPLICATION NUMBER : 02081148

APPLICANT : OSAKA CITY;

INVENTOR : NAKAMURA MASAKI;

INT.CL. : C08F 2/24

TITLE : POLYMER EMULSION AND POLYMER

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an easily coagulable polymer emulsion by emulsion- polymerizing a polymerizable monomer in the presence of a specified surfactant which can be easily decomposed under acidic conditions.

CONSTITUTION: A polymer emulsion obtained by emulsion-polymerizing a polymerizable monomer in an aqueous medium in the presence of a surfactant having a 1,3-dioxolane ring in the molecule, a polymerization initiator, a mol.wt. modifier, etc. Because the surfactant used is decomposed under acidic conditions, the pH of the polymerization system needs to be maintained at 4 or above. Therefore, when the emulsion polymerization is performed with a persulfate such as ammonium persulfate or potassium persulfate which is a general polymerization initiator for emulsion polymerization, it is necessary that a definite amount of a pH buffer be added. When the emulsion polymerization is performed in the presence of the so-called redox polymerization initiator, the pH does not change and can be easily controlled, so that this initiator is desirable as the initiator used in this polymerization.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑥ 公開特許公報(A) 平3-281602

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑫ 公開 平成3年(1991)12月12日

C 08 F 2/24

MBU

7107-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑬ 発明の名称 ポリマーエマルジョンおよびポリマー

⑭ 特 願 平2-81148

⑮ 出 願 平2(1990)3月30日

⑯ 発 明 者 笠 井 道 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑯ 発 明 者 佐 藤 徳 積 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑯ 発 明 者 武 田 徳 司 大阪府河内長野市南貴望ヶ丘12-8

⑯ 発 明 者 山 村 伸 吾 大阪府堺市原山台1-3-4-408

⑯ 発 明 者 中 村 正 樹 大阪府高槻市高見台13-5

⑰ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑰ 出 願 人 大 阪 市 大阪府大阪市北区中之島1丁目3番20号

⑱ 代 理 人 弁理士 白 井 重 隆

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリマーエマルジョンおよびポリマー

## 2. 特許請求の範囲

(1) 1. 3-ジオキソラン環を分子内に有する界面活性剤の存在下に、乳化重合により製造されたポリマーエマルジョン。

(2) 1. 3-ジオキソラン環を分子内に有する界面活性剤の存在下に乳化重合により製造された、金属含有量が20質量%以下のポリマー。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、酸性で分解する性酸を有する特定の構造の界面活性剤を用いて乳化重合することによって得られたポリマーエマルジョンおよびポリマーに関する。

(従来の技術)

エレクトロニクス分野において用いられるポリマーは、できるだけ金属含有量の少ないことが求められている。

これに対し、いわゆる乳化重合法は、重合操作が容易で、かつ適用できるモノマーの範囲が広い重合法であるが、重合のためには比較的多くの界面活性剤を必要とする。

このために、得られるポリマーの水洗を充分に行っても金属含有量が高く、多くの場合エレクトロニクス分野には適さない。

従来、このために金属イオンを含有しない界面活性剤として、チオン系界面活性剤を用いて重合することが試みられているが、多くの場合、重合安定性に問題があった。

また、得られるポリマーの凝固方法および水洗方法の工夫が行われているが、いずれも乳化重合法によるポリマーをエレクトロニクス分野に使用するには、不十分である。

一方、ポリマーエマルジョンの用途分野の一部において、使用する一定の工程段階までは良好な分解安定性を有し、これに特定の操作を加えると速に不安定化する能力を有するポリマーエマルジョンが望まれていた。

従来、この目的のためにポリマーエマルジョンにカルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの多価金属イオン塩を加えることが知られているが、これらの添加物は、得られるラテックス製品の物性を低下させるという問題があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前記従来の技術的課題を容易になされたもので、酸性で容易に分解する特定の界面活性剤を用いて乳化重合することにより容易に凝固可能なポリマーエマルジョン、および含有量が少ないポリマーを得ることを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、1、3-ジオキソラン環を分子内に有する界面活性剤の存在下に、乳化重合により製造されたポリマーエマルジョンを提供するものである。

本発明のポリマーエマルジョンは、水性媒体中で1、3-ジオキソラン環を分子内に有する界面活性剤、重合開始剤、分子調節剤などを用いて重合モノマーを乳化重合することによって得られる。

ラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基などが、またアルケニル基としては、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、オクタデカジエニル基、オクタデカトリエニル基などが挙げられる。

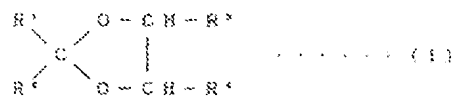
このR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、好ましくは水素原子または炭素数1～8のアルキル基もしくはアルケニル基である。

また、前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>中の炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を、またアルキルエーテル基としては、プロピルオキシメチル基、ブチルオキシメチル基などが挙げられる。

このR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>中のアルキル基またはアルキルエーテル基の炭素数は、好ましくは1～8、さらに好ましくは1～6である。

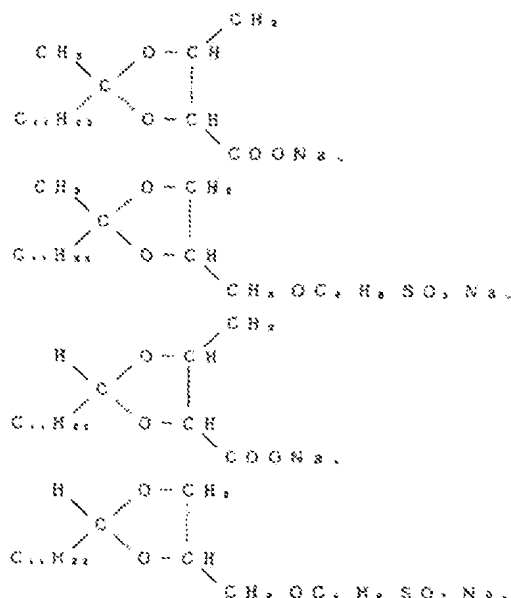
この界面活性剤の具体例としては、

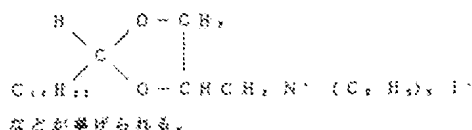
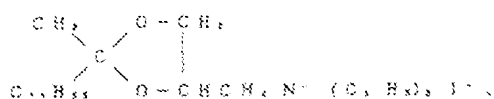
本発明に使用される界面活性剤は、分子内に1、3-ジオキソラン環を有するもので、その構造式は下記一般式(1)で表される。



〔式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一または異なり、水素原子または炭素数1～20のアルキル基もしくはアルケニル基(ただし、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>ともに水素原子であることはない)、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は水素原子、またはアルコール酸塩、脂肪酸エステル基、カルボン酸塩、第四級アンモニウム塩、アミノカルボン酸塩、アミノスルホン酸塩のいずれかを有する炭素数1～18のアルキル基またはアルキルエーテル基を示す。〕

前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>の炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テト





また、これらの界面活性剤の製造方法としては、次のようなものが挙げられる。

すなわち、アルデヒド類またはケトン類と、2,3-エポキシ脂肪酸エチルやエビクロヒドリン、エビプロヒドリンなどのエポキシ化合物、あるいはグリセリンなどを、酸触媒の存在下に反応させることによって、長鎖アルキル基を有する1,3-ジオキソランエステル、4-エタロメチル1,3-ジオキソラン、4-エプロメチル1,3-ジオキソラン、4-ヒドロキシメチル1,3-ジオキソランを得、これらをケン化、薬性アンモニウム化、あるいはスルホン化することによって目的の界面活性剤を製造することができる。

また、還元剤の具体例としては、食鹽ビロリン酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホネド、硫酸第一鉄、アスコルビン酸ナトリウムなどが挙げられる。

本発明に使用される重合モノマーとしては、乳化重合可能であれば特に制限はないが、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどのアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類；酢酸ビニルなどの有機酸ビニル類；ビニルメチルエーテル、ビニルフェニルエーテルなどのビニルエーテル類；ブタジエン、イソプレン、1-オクトール1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン化合物；塩化ビニル、

本発明のポリマーエマルジョンは、前記界面活性剤を用いて通常の乳化重合の操作を行うことによって得られる。

しかしながら、本発明に使用される界面活性剤は、酸性で分解するため重合系のpHを4以上に保つ必要がある。このため、一般的な乳化重合の重合開始剤である過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩で乳化重合を行う場合には、一定量のpH緩衝剤を添加しておく必要がある。

ここで、いわゆるレッドックス系重合開始剤を用いて乳化重合を行う場合には、pHの变化がなくpHのコントロールが容易なため、本発明の重合開始剤として好ましいものである。

このレッドックス系重合開始剤とは、有機あるいは無機の酸化剤と有機あるいは無機の還元剤の組み合わせによるものである。

前記酸化剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、過酸化水素などが挙げられる。

塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、臭化ビニルなどのハロゲン化不飽和化合物；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノもしくはジカルボン酸またはジカルボン酸の無水物などが挙げられる。

このほか、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ化合物；ジメチルアミノエチルアクリレートなどのアミノ化合物；ナトリウムスチレンスルホン酸などのスルホン酸化合物なども必要に応じて使用することができる。

分子潤滑剤としては、例えばクロホルム、ブロホルム、四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素；n-ヘキシルメルカプタン、n-オクタメルカプタン、1-オクタメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、1-ドデシルメルカプタン、n-ステアリルメルカプタンなどのメルカプタン類；ジメチルキサンタゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサンタゲンジサルファイドなどのキサンタゲン類など、通常の乳化重合で使用可能なものを全てを使用することができ

る。

本発明のポリマーエマルジョンを乳化液により製造する際、3-ジオキソラン環を分子内に有する界面活性剤の使用量に特に制限はないが、本発明の実質的な効果を得るためには、重合モノマー100重量部に対して、0.05～10重量部、好ましくは0.1～7重量部程度である。

なお、本発明に適用される乳化液は、前記特定の界面活性剤のほか、通常のアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤あるいはノニオン系界面活性剤などを併用することも可能である。

乳化液は、例えば重合モノマーの一括仕込みで行われる。しかし、重合モノマーの一部を重合したのち、次いでその残部を重合進行に従って断続的にもしくは連続的に添加する方法でもよい。

また、重合モノマーの全部を重合の初めより連続的に添加する方法を採用することができる。

重合温度は、通常、3～95℃で、重合時間は、通常、1～40時間である。

本発明において得られるポリマーエマルジョン

は、充分に安定な分散体として得られる。

このポリマーエマルジョンに有機酸または無機酸を用いてpHを下げると、短時間でジオキソラン化合物が水溶性のグリコールおよびカルボニル化合物に開環し、該エマルジョンは水とポリマーに分離する。

このように、本発明のポリマーエマルジョンは、容易に固みの時点でコロイド状態を破壊することのできるポリマーエマルジョンとして有用である。

また、コロイド状態を破壊して得られるポリマーは、界面活性剤から由来する成分を容易に水洗することにより除去でき、特に金属イオン成分の除去の効果が大きい。

このため、本発明で得られるポリマーは、乳化液によって得られるものでありながら、金属含有量が200ppm以下、好ましくは100ppm、さらに好ましくは50ppmの以下と少ないため、特にエレクトロニクス分野に有用に用いることができる。

なお、ここで金属含有量とは、試料を灰化した

試料の原子吸光分析による金属分析値の総計をいう。通常の試料では、実質的にナトリウムおよびカリウムの分析値で代用できる。

#### 〔実施例〕

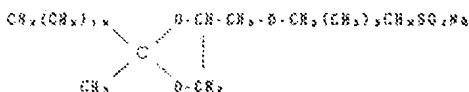
以下、実施例を挙げて本発明のさらに具体的に説明する。

なお、実施例中の部およびgは、特に断らない限り重量基準である。

#### 実施例1～5、比較例1～3

##### 界面活性剤の合成

界面活性剤A～Cを、次のようにして合成した。界面活性剤A：



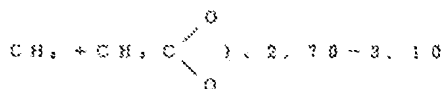
2-トリデカノン100、0g、グリセリン55、0g、パラトルエンスルホン酸1、0gにベンゼン200ccを加え、室温下24時間、熱水浴中反応を行ったのち、5%炭酸カリウム水溶液50ccと水50ccで洗浄し、減圧蒸留(140℃

/0.3mmHg)することにより、2-メチル-2-ウンデシル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン118、2gを得た。

この4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン化合物に、水酸化ナトリウム18、0gとベンゼン200ccを加え、50℃に加熱した。

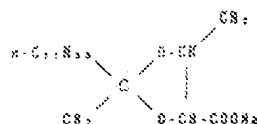
そこに、1,4-ブタンジオール64、0gを滴下し、滴下終了後、反応温度を75℃に保持し6時間反応を続行した。反応終了後、50℃に温度を下げ、エタノール500ccを加え、析出物をろ過して除去し、濃度をさらに下げて結晶化させた。これを、エタノール中で再結晶化することにより、精製物として162、0gのスルホン酸ナトリウム塩型1,3-ジオキソラン化合物を得た。

この化合物の<sup>1</sup>H-NMR(D<sub>2</sub>O、δ)の分析の結果は、0.88(t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.00-2.00(m, 27H, CH<sub>2</sub> + CH, C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2.70-3.10



(m, 2H, CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), 3.40~4.50 (m, 7H, OCHCH<sub>2</sub>O + CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)であった。

界面活性剤B:



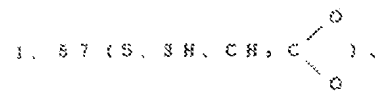
2-トリデカノン19.8g、正ブチル化ホウ素エーテル誘導体1.5gを30℃の四塩化炭素に溶解し、これに2,3-エポキシ脂肪酸エステル13.0gを30分かけて滴下した。

さらに、50℃で4時間攪拌したのち、水40ccおよびジエチルエーテル150ccを加えて生成物をエーテル層に抽出し、これを減圧蒸留(160℃/4mmHg)することにより、精製された2-メチル-2-ウンデシル-4-エトキシカルボニル-5-メチル-1,3-ジオキソラン8.8gを得た。これに、ほぼ定量的な水酸化ナトリウムを加え、エタールアルコール中で4時間還流

してケン化した。ケン化は、ほぼ定量的に行われたが、反応後にジエチルエーテルを加え、未反応エステルを除去し、目的のカルボン酸ナトリウム塩型1,3-ジオキソラン誘導体を得た。

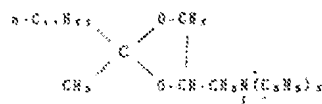
元素分析の結果、炭素原子=69.76%、水素原子=11.03%であり、C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>としての計算値である炭素原子=69.47%、水素原子=11.05%とはほぼ一致した。

また、この誘導体の<sup>1</sup>H-NMR(D<sub>2</sub>O, δ)の分析の結果は、0.80(t, 3H, CH<sub>3</sub>, J=6Hz), 1.10-1.70(m, 26H, CH<sub>2</sub>+COOCCCH<sub>2</sub>+CH<sub>2</sub>C-COO),



1.57(s, 3H, CH<sub>3</sub>, C=O), 4.25(q, 2H, COOCH<sub>3</sub>, J=7Hz), 4.57(m, 3H, OCHCH<sub>2</sub>O)であった。

界面活性剤C:



2-トリデカノン19.8g、正ブチル化ホウ素エーテル誘導体1.5gを30℃の四塩化炭素に溶解し、これにエチプロキヒドリン16.4gを添加し、50℃を越えないように滴下し、さらに50℃で6時間攪拌した。

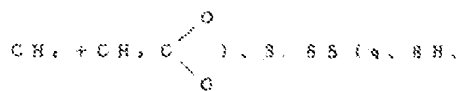
反応混合物に水に40ccおよびジエチルエーテル150ccを加えて生成物をエーテル層に抽出し、これを減圧蒸留(115℃/3mmHg)することにより、精製された2-メチル-2-ウンデシル-4-ブロモメチル-1,3-ジオキソラン23.7g(収率=84%)を得た。

この2-メチル-2-ウンデシル-4-ブロモメチル-1,3-ジオキソラン5.0gとジエチルアミン3.3gをベンゼンに溶解し、封管中、140℃で12時間反応させ、さらに減圧蒸留(150℃/4mmHg)することにより、5.2gの4-ジエチルアミノメチル誘導体を得た。

さらに、炭化メチルを加え、封管中、80℃で12時間反応させて目的の第4級アンモニウム基を持つ1,3-ジオキソラン化合物が得られた。

元素分析の結果、炭素原子=54.57%、水素原子=9.62%、窒素原子=2.80%であり、C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>としての計算値である炭素原子=54.65%、水素原子=9.53%、窒素原子=2.80%とはほぼ一致した。

また、この誘導体の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ)の分析の結果は、0.80(t, 3H, CH<sub>3</sub>, J=6Hz), 1.10-1.85(m, 32H, CH<sub>2</sub>C-N<sup>+</sup>),



CH<sub>2</sub>C-N<sup>+</sup>, J=7Hz), 4.00-4.80(m, 3H, OCHCH<sub>2</sub>O)であった。

#### 乳化装置

容量10Lの攪拌機付きオートクレーブに、第1液の組成の割合で仕込み、第1液の温度で

乳化重合を行った。

重合途中でサンプリングを行い、重合转化率が80%の時点で重合停止剤としてN, N-ジエチルヒドロキシルアミンを加えて重合を停止させた。結果を第1表にあわせて示す。

実施例1～5は、ともに重合安定性は良好であり、得られたポリマーエマルジョンのコロイド安定性も優れていた。

これらのポリマーエマルジョンは、1%塩酸を添加して系のpHを1、5に下げたところ、直ちにエマルジョンが破壊され、ポリマーが析出した。

これらのポリマーをそれぞれ充分に水洗して、100℃で×8時間の乾燥を行い、乾燥ポリマーを得た。この乾燥ポリマーを、ルンダ中、500℃での電気炉で灰化したときの灰分量(%)およびこの灰分を原子吸光分析したときのナトリウム、カリウム金属成分のポリマー試料中における含有量を第1表に示す。なお、第1表中において重合速度は、重合转化率が80%になるまでの時間で表した。

実施例1～5では、ポリマーエマルジョンの破壊が迅速であり、かつ前記特定の界面活性剤を使用する効果により、水洗による金属成分の除去の効果が高く、得られるポリマー中の金属量が小さい。

これに対し、比較例1～3では、乳化剤として従来の界面活性剤を用いた重合液方により乳化重合したものである。

比較例1～2のポリマーエマルジョンは、実施例1～5と同一の条件でコロイドの破壊ができなかった。このため、塩化カルシウムを添加してコロイドの破壊を行った。このため、金属含有量の高いポリマーしか得られなかった。また、比較例3のポリマーエマルジョンを実施例1～5と同一の条件でコロイドの破壊を行ったが、その速度は遅慢であった。しかも、ポリマーから界面活性剤の水洗除去効率が低く、得られたポリマー中の金属含有量は高いものであった。

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
重合剤	65	65	65	65	65	65	65	65
アクリロニトリル	35	35	35	35	35	35	35	35
界面活性剤A	2	2	-	-	5	-	-	-
界面活性剤B	-	-	2	-	-	-	-	-
界面活性剤C	-	-	-	2	-	-	-	-
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	-	-	-	-	-	2	2	-
ポリエタレングキサイドノニルフェニルエーテル	-	2	-	-	-	-	-	-
オレイン酸カリウム	-	-	-	-	-	-	-	2
硫酸第一鉄	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	-	0.02
ナトリウムカルムアルデヒドスルホキシド	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	0.01
パラフロンヒドロペルオキシド	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	-	0.04
過硫酸アンモニウム	-	-	-	-	-	-	1	-
脱気水	200	200	200	200	200	200	200	200
重合温度	10	10	10	10	10	10	70	10
重合後のpH	7	7	7	7	7	1	2	1
重合速度(時間)	4	3	4	4	5	4	4	5
重合安定性	○	○	○	○	○	○	○	△
ポリマー灰分(灰分率%)	0.05	0.03	0.04	0.02	0.05	0.3	0.5	0.3
ナトリウム(ppm)	12	13	15	11	14	250	570	120
カリウム(ppm)	2	2	3	5	7	120	400	110

## 〔発明の効果〕

本発明のポリマーエマルジョンは、従来の乳化重合によるものよりも酸性で短時間にコロイド凝縮ができるという特徴を有する。このため、インキ用塗工用塗料のように、良好な流動性で塗工を行ったのち、乾燥の条件にしてコロイドを凝縮することにより、水分を分離させて速い乾燥を行うシステムなどに用いられる機能性ポリマーエマルジョンとして使用することができる。

また、本発明で得られるポリマーは、酸性でコロイドを凝縮することによって、スーパークラウドが閉鎖し、容易に水洗により除去されるため、従来の乳化重合では得られない低金属含有量のポリマーが得られる。このため、本発明のポリマーは、エレクトロニクス分野での接着剤、充電池、シーリング剤、コーティング材、絶縁材、ブレンド改質材、包膜材などに用いることができる。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

所 大阪府

代理人 弁護士 白 井 廣 隆



2

3